





Process for the preparation of polyisocyanates by reaction of carboxylic acids with isocyanates, products prepared by this process and their use in polyurethanes**Publication number:** EP1238993 (A1)**Publication date:** 2002-09-11**Inventor(s):** GUERTLER CHRISTOPH DR [DE]; BRAHM MARTIN DR [DE]**Applicant(s):** BAYER AG [DE]**Classification:****- International:** C07C273/18; C07B61/00; C07C275/50; C08G18/22; C08G18/34; C08G18/72; C08G18/78; C09D175/04; C07C273/00; C07B61/00; C07C275/00; C08G18/00; C09D175/04; (IPC1-7): C08G18/22; C07C275/60; C08G18/34; C08G18/78**- European:** C08G18/22D; C08G18/34B; C08G18/78B4**Application number:** EP20020003222 20020220**Priority number(s):** DE20011010437 20010305**Also published as:** EP1238993 (B1)
 US2002123596 (A1)
 US7071353 (B2)
 KR20020071469 (A)
 JP2003002873 (A)

more >>

Cited documents: US3517039 (A)
 US3383400 (A)
 US3970600 (A)
 JP6172518 (A)**Abstract of EP 1238993 (A1)**

Preparation of a polyisocyanate with acylurea groups involves reacting an isocyanate (I) with an aliphatic and/or aromatic carboxylic acid in the presence of a metal-salt catalyst at 20-220 degrees C. Preparation of a polyisocyanate with acylurea groups involves reacting an isocyanate of formula (I) with an aliphatic and/or aromatic carboxylic acid in the presence of a metal-salt catalyst at 20-220 degrees C. R-(NCO)_n (I) R = n-valent linear or branched 4-30C (cyclo)aliphatic group or 6-24C aromatic group; and n = 1-4. Independent claims are included for the following: (1) Polyisocyanate with acylurea groups; and (2) A polyurethane coating composition containing a binder comprising polyisocyanate.

Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 238 993 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
11.09.2002 Patentblatt 2002/37

(51) Int Cl.7: **C08G 18/22**, C08G 18/34,
C08G 18/78, C07C 275/60

(21) Anmeldenummer: **02003222.3**

(22) Anmeldetag: **20.02.2002**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(71) Anmelder: **BAYER AG**
51368 Leverkusen (DE)

(72) Erfinder:
• **Gürtler, Christoph, Dr.**
50676 Köln (DE)
• **Brahm, Martin, Dr.**
51519 Odenthal (DE)

(30) Priorität: **05.03.2001 DE 10110437**

(54) **Verfahren zur Herstellung von Polyisocyanaten durch Umsetzung von Carbonsäuren mit Isocyanaten, die nach diesem Verfahren hergestellten Produkte und deren Verwendung in Polyurethankunststoffen**

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Acylharnstoff-, Amidund/oder Anhydrid-Gruppen enthaltenden Polyisocyanaten sowie Gemische hiervon, die so hergestellten Produkte sowie deren Verwendung als Ausgangskomponente bei der Herstellung

von Polyurethan-Kunststoffen, insbesondere als Vernetzer für Lackbindemittel mit gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähigen Gruppen.

EP 1 238 993 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Acylharnstoff-, Biuret-, Amid- und/oder Anhydrid-Gruppen enthaltenden Polyisocyanaten sowie Gemische hiervon, die so hergestellten Produkte sowie deren Verwendung als Ausgangskomponente bei der Herstellung von Polyurethan-Kunststoffen, insbesondere als Vernetzer für Lackbindemittel mit gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähigen Gruppen.

[0002] Die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Polyisocyanate aus aliphatischen Isocyanaten können insbesondere Verwendung finden als Härter für die Herstellung von Polyurethan(PUR)-Lacken für lichtechte Anwendungen, so genannten DD-Lacksystemen.

[0003] Das erfindungsgemäße Verfahren basiert auf der Reaktion von Carbonsäuren mit Isocyanaten unter Entweichen von CO₂, wobei für eine rasche Reaktion zu farblosen Produkten ein Katalysator anwesend ist. Bei diesem Verfahren entstehen durch die Reaktion der Carbonsäuren mit Isocyanaten zunächst Amide, die dann durch Reaktion mit einer weiteren Isocyanatgruppe so genannte Acylharnstoffe bilden.

[0004] Die Reaktion von Isocyanaten mit Carbonsäuren zählt zu den bislang wenig untersuchten Reaktionstypen. In einigen Veröffentlichungen (z.B. P. Babusiaux, R. Longeray, J. Dreux, *Liebigs Ann. Chem.* **1976**, (3), 487, A. H. M. Schotmann, W. J. Mijs, *Recl. Trav. Chim. Pays Bas* **1992**, 111, 88, DE-A 2 436 740 und die in dieser Arbeit zitierte Literatur) ist die Bildung von Acylharnstoff Gruppen aufweisenden Isocyanat Polyadditionsprodukten beschrieben. Die Kondensationsreaktion von Isocyanaten mit Carbonsäuren wurde ebenfalls von I. S. Blagbrough, N. E. Mackenzie, C. Ortiz A. und I. Scott (*Tetrahedron Lett.* **1986**, 27(11), 1251) untersucht.

[0005] Die Herstellung von Acylharnstoffen durch die Reaktion von Amid- mit Isocyanaten ist vereinzelt beschrieben worden, z.B. J. T. Micich (*J. Am. Oil Chem. Soc.* **1982**, 59(2), 92-4) schildert die Synthese von Acylharnstoffen, die durch die Reaktion von Carbonsäureamiden mit Isocyanaten gewonnen werden.

[0006] Die Deutsche Auslegeschrift DE-A 1 230 778 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von acylierten Harnstoff Polyisocyanaten. Hierbei wird von Monocarbonsäuren ausgegangen, die in großer Verdünnung zu einem sehr großen Überschuss der jeweiligen Diisocyanat Komponente hinzugegeben werden. Nachteilig bei diesem Verfahren sind die hohen Reaktionstemperaturen (ca. 130-140°C) und die lange Zugabezeit der Monocarbonsäure zum Isocyanat, die ca. 5 Stunden beträgt. Zur Herstellung von Polyisocyanaten, die für Anwendungen im lacktechnischen Bereich geeignet sein sollen, sind die aufgeführten Verfahren ungeeignet, da eine Gelbfärbung der Produkte, die auf die hohen Reaktionstemperaturen zurückzuführen ist, stets auftritt.

[0007] In der EP-A 0 624 170 wird ein Verfahren zur Herstellung von Kunststoffen mit Amid-Gruppen be-

schrieben. Dabei werden aliphatische und aromatische Polyisocyanate mit multifunktionellen Carbonsäuren (mindestens Dicarbonsäuren) und Polyalkoholen zu Kunststoffen umgesetzt. Als Katalysatoren finden tertiäre Amine wie aminosubstituierte Pyridine und/oder N-substituierte Imidazole Anwendung. Über die Selektivitäten dieser Reaktion bzw. Nebenreaktionen wird keine Aussage gemacht. Bei den erhaltenen Produkten handelt es sich um gelb gefärbte Schaumstoffe. Es ist davon auszugehen, dass bei diesem Verfahren der Katalysator einen Einfluss auf die (gelbe) Farbe des entstandenen Produktes hat. Besonders basische tertiäre Amine, Amidine und Imidazole, sind leicht oxidierbar und können bei längeren Reaktionszeiten zu einer Gelbfärbung des Reaktionsansatzes führen.

[0008] Die bisherigen Untersuchungen haben gezeigt, dass nur die Reaktion von Carbonsäuren mit Isocyanaten mit dem Ziel, Schaumstoffe zu erzeugen, zu farblosen Produkten führt. Ansonsten wurden keine Bedingungen gefunden, die farblose oder kaum gefärbte lichtechte Polyisocyanate durch Führung der Reaktion bei niedrigen Temperaturen und technisch realisierbaren Reaktionszeiten liefern.

[0009] Somit konnte der Fachmann keiner der oben genannten Veröffentlichungen irgendeinen konkreten Hinweis darauf entnehmen, wie ein Katalysator für die Bildung unter CO₂-Abscheidung hergestellter Umsetzungsprodukte von Isocyanaten mit Carbonsäure Gruppen beschaffen sein sollte, um zu farblosen Produkten zu gelangen.

[0010] Es ist also die Aufgabe der Erfindung, ein Verfahren zu finden, das durch Umsetzung der Reaktion von Isocyanaten mit Carbonsäuren zu farblosen, nicht verschäumten Produkten wie Polyisocyanaten führt.

[0011] Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass durch die Verwendung eines geeigneten Katalysators und der geeigneten Reaktionsbedingungen die Reaktionstemperaturen und/oder die Reaktionsdauer für die Reaktion von Carbonsäuren mit Isocyanaten deutlich gesenkt werden können.

[0012] Gegenstand der Erfindung ist somit ein Verfahren zur Herstellung von Polyisocyanaten, dadurch gekennzeichnet, dass aliphatische Isocyanate der Formel (I)



in welcher

R für einen n-wertigen geradkettigen oder verzweigten oder cycloaliphatischen Rest mit 4 bis 30 C-Atomen, einen aromatischen Rest mit 6 bis 24 C-Atomen steht und

n für die Zahl 1, 2, 3 oder 4 steht,

[0013] mit aliphatischen und/oder aromatischen Carbonsäuren in Gegenwart eines Metallsalzkatalysators im Temperaturbereich von 20 bis 220°C umgesetzt werden.

[0014] Durch verminderte Nebenreaktionen im erfindungsgemäßen Verfahren werden lichtechte Produkte mit einer Farbzahl von < 120 [Apha] erhalten. Die Umsetzung wird in Richtung von Polyisocyanaten hin gelenkt. Somit wird es möglich, die Bildung von Nebenprodukten wie z.B. eines Carbonsäure Anhydrids aus der Carbonsäure bzw. damit korrespondierend eines parallel entstehenden Harnstoffs (durch Einwirken des bei der Anhydrid Bildung entstehenden Reaktionswassers auf Isocyanatgruppen) zugunsten der gewünschten Produkte zurückzudrängen. Allerdings kann das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltene Polyisocyanat einen geringen Prozentsatz an Carbonsäure-(Poly)-anhydrid aufweisen, das im Laufe der Reaktion entsteht. Ebenso kann es durch die thermische Belastung des Isocyanates in untergeordnetem Maße zur Bildung von Uretidionen und Biureten kommen.

[0015] Als Nebenprodukte der erfindungsgemäßen Umsetzung von Carbonsäuren mit Isocyanaten in Gegenwart der erfindungsgemäß eingesetzten Katalysatoren kann es auch zur Bildung von Carbonsäure Anhydriden kommen. In untergeordnetem Maß wird auch die Bildung von Isocyanuraten beobachtet.

[0016] Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren wird ein neuer Zugang zu hochfunktionalen Polyisocyanaten aus einfachen Bausteinen wie monomeren Isocyanaten und monomeren Carbonsäuren geschaffen.

[0017] Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird ein Isocyanat der Formel (I) mit einer aliphatischen Carbonsäure umgesetzt. Dabei liegt üblicherweise die Isocyanat Komponente im Überschuss vor. Zur Verbesserung der Löslichkeit der Carbonsäure kann zusätzlich ein Lösungsmittel zugegeben werden.

[0018] Im erfindungsgemäßen Verfahren wird ein Katalysator zugegeben, der die Reaktion des Isocyanats mit der Carbonsäure unter Kohlendioxidentwicklung beschleunigt.

[0019] Man lässt üblicherweise so lange miteinander reagieren, bis die Carbonsäure verbraucht ist und das entstandene Amid mit weiterem Isocyanat u.a. zum gewünschten Acylharnstoff abreagiert ist. Nach Ende der Reaktion wird die Reaktionsmischung von monomerem Isocyanat durch Dünnschichtdestillation befreit. Die entstandenen Polyisocyanate bzw. Polyisocyanat Gemische, die neben dem Polyisocyanat noch Anhydride, Biurete, Isocyanurate und Harnstoffe aufweisen können, haben je nach den gewählten Reaktionsbedingungen und Ausgangsstoffen günstige Eigenschaften als Härter für lichtechte Polyisocyanate.

[0020] Für das erfindungsgemäße Verfahren eignen sich prinzipiell aromatische und aliphatische Mono- und Dicarbonsäuren. Auch mehrfunktionelle Carbonsäuren können für das Verfahren verwendet werden. Geeignet sind z.B. aliphatische Mono- und Dicarbonsäuren, die

offenkettig oder cyclisch sein können. Geeignete Säuren sind z.B. Essigsäure oder andere offenkettige aliphatische Carbonsäuren, die auch Substituenten an der C-Kette oder weitere Funktionalitäten wie z.B. Ethergruppen aufweisen können sowie Säuren mit cycloaliphatischen Substituenten wie z.B. Cyclohexancarbonsäure, Perhydronaphthalincarbonsäure oder aromatische Monocarbonsäuren wie z.B. Benzoesäure. Es können auch ungesättigte Carbonsäuren wie z.B. Acrylsäure oder Methacrylsäure oder auch Zimtsäure in das Verfahren eingesetzt werden. Ebenfalls für das erfindungsgemäße Verfahren geeignet sind offenkettige difunktionale aliphatische Carbonsäuren wie z.B. Bernsteinsäure, Adipinsäure, Azelainsäure, Dodecandisäure oder Eicosandisäure oder auch ungeradzahlige aliphatische Dicarbonsäuren sowie auch cyclisch substituierte Dicarbonsäuren wie z.B. Cyclohexandicarbonsäure. Es können auch aromatische Dicarbonsäuren wie z.B. Phthalsäuren Verwendung finden. Ebenfalls geeignet sind aliphatische Carbonsäuren, die eine zusätzliche Aminofunktionalität tragen. In einer bevorzugten Ausführungsform werden aliphatische Dicarbonsäuren mit einer Kettenlänge von C₃ bis C₂₀ eingesetzt, besonders bevorzugt sind Adipinsäure, Azelainsäure sowie Dodecandisäure (z.B. α,ω Dodecandicarbonsäure).

[0021] Die geeigneten Mono-, Di- oder mehrfach funktionellen Carbonsäuren können einzeln oder als Mischung für das erfindungsgemäße Verfahren eingesetzt werden. In einer bevorzugten Ausführungsform wird eine binäre oder auch ternäre Mischung von Dicarbonsäuren mit einer Kettenlänge von C₃ bis C₂₀ eingesetzt im Verhältnis von 0,1:1 bis 1:0,1 für binäre Mischungen und 0,1:0,1:1 bis 0,1:0,1 für ternäre Mischungen. Besonders bevorzugt werden Azelainsäure und Adipinsäure in einem Verhältnis von 1:3 eingesetzt.

[0022] Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird die Carbonsäure bzw. die Carbonsäuremischung zu einem Isocyanat hinzugegeben. Hierbei kann es sich um praktisch jedes aliphatische oder aromatische Isocyanat oder eine Mischung hieraus handeln. Geeignet sind Mono-, Di- oder auch trifunktionale Isocyanate, die zwischen den Isocyanatgruppen C-Ketten unterschiedlicher Länge aufweisen können. Prinzipiell geeignet sind Butandiisocyanat (BDI), Pentandiisocyanat, Hexandiisocyanat (HDI), 3-Isocyanatomethyl-1,8-diisocyanatooktan (Triisocyanatononan, TIN), cyclische Systeme wie 4,4'-Methylen-bis(cyclohexylisocyanat) (Desmodur W, H₁₂MDI), 3,5,5-Trimethyl-1-isocyanato-3-isocyanatomethylcyclohexan (IPDI) sowie ω,ω'-Diisocyanato-1,3-dimethylcyclohexan (H6XDI), wobei diese nur beispielhaft zu verstehen sind. In einer bevorzugten Ausführungsform wird ein offenkettiges aliphatisches Diisocyanat mit einer C-Kettenlänge von C₄ bis C₆ wie z.B. Butanisocyanat, Hexamethylendiisocyanat (HDI), ein aliphatisches Diisocyanat, das über eine Isophoronstruktur verfügt (IPDI, Isophorondiisocyanat) oder ein aliphatisches Diisocyanat, das über Cyclohexanstrukturein-

heiten verfügt (Methylendicyclohexyldiisocyanat, H₁₂MDI, Handelsname Desmodur W), eingesetzt. Bevorzugt als trifunktionales Isocyanat ist die Verwendung von Triisocyanatononan (TIN).

[0023] Die Zudosierung der Carbonsäure bzw. des Gemisches von Carbonsäuren kann in fester Form erfolgen oder nach Lösen derselben in einem geeigneten Lösungsmittel. Für die Lösung der Carbonsäure bzw. des Gemisches von Carbonsäuren kommen prinzipiell alle Lösungsmittel in Frage, die die Carbonsäuren bzw. das Carbonsäuregemisch lösen. Geeignete Lösungsmittel hierfür sind z.B. Tetrahydrofuran und Ethylenglycoldimethylether oder auch andere Ester sowie Triethylphosphat, wobei diese Lösungsmittel nur beispielhaft zu verstehen sind. Die Menge des eingesetzten Lösungsmittels orientiert sich an der Löslichkeit der Carbonsäure bzw. des Carbonsäuregemisches in diesem Lösungsmittel. In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die Carbonsäure bzw. das Carbonsäuregemisch 10 bis 80 gew.-%ig in dem Lösungsmittel gelöst, besonders bevorzugt ist eine 20 bis 40 gew.-%ige Lösung.

[0024] Die Reaktion kann mit oder ohne zusätzliches Reaktionsmedium durchgeführt werden. Geeignete Reaktionsmedien sind z.B. hochsiedende aromatische Lösungsmittel wie Chlorbenzol oder Dichlorbenzol oder hochsiedende Ether, wobei diese nur beispielhaft zu verstehen sind. In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die Reaktion in Gegenwart eines chemisch indifferenten Lösungsmittels durchgeführt. Ein solches geeignetes Lösungsmittel ist z.B. Triethylphosphat oder andere Phosphorsäureester. Die Menge des eingesetzten Co-Lösungsmittels ist beliebig. Sie kann von 1 Gew.-% bis zu mehreren hundert Gew.-% der eingesetzten Carbonsäuren betragen und wird nach der gewünschten Reaktionsgeschwindigkeit oder hinsichtlich der gewünschten Zusammensetzung des entstehenden Polyisocyanats ausgewählt.

[0025] Die Menge der entstehenden Nebenprodukte des erfindungsgemäßen Verfahrens hängt u.a. von der Menge und der Natur des eingesetzten Lösungsmittels zur Lösung der Carbonsäure bzw. des Carbonsäuregemisches ab.

[0026] Die Zugabe der Carbonsäure bzw. des Carbonsäuregemische zur Reaktionslösung kann bei Raumtemperatur oder auch bei höherer Temperatur bis zu 150°C erfolgen. Bevorzugt ist ein Temperaturintervall von 0°C bis 100°C, besonders bevorzugt wird in einem Temperaturintervall von 20°C bis 70°C gearbeitet.

[0027] Das Lösungsmittel kann nach durchgeführter Reaktion aus dem Reaktionsansatz durch Erhitzen oder zusätzliches Vakuum je nach verwendetem Lösungsmittel entfernt werden.

[0028] Durch die Wahl des Katalysators kann die Reaktion von Carbonsäuren mit Isocyanaten sehr deutlich beschleunigt werden.

[0029] Geeignete Katalysatoren im Sinne der Erfin-

dung sind (Metall)salze von Elementen der 1., 2. und 3. Hauptgruppe, der 2. und 3. Nebengruppe des Periodensystems nach Mendelejew sowie Salze der Lanthaniden z.B. Butyl-pyridinium-tetrafluoroborat, Aluminiumacetylacetonat, Natriumchlorid, Aluminiumtriethylat, Butyl-pyridiniumhexafluorophosphat, Methyl-butyl-imidazolium-tetrafluoroborat, DBTL (Dibutylzinndilaureat), Methyl-butyl-imidazolium-butylsulfonat, Aluminiumtriethylat, Bismut-(III)-2-ethylhexanoat, Lithiumhexafluorophosphat, Cäsiummethylsulfonat, Kaliumtriflat, Methyl-butyl-imidazolium-hexafluorophosphat, Bismut-(III)-acetat, Natriummethylsulfonat, Zink 2-ethylhexanoat, Bismut-(III)-neodecanoat, Pyridiniumtriflat, Lithiumtetrafluoroborat, Natriumtriflat, Bismut-(III)-acetat, Lithiumchlorid, Lithiumperchlorat, Zinktriflat, Lithiumtriflat, Calciumphosphat, Calciumchlorid, Scandium-(III)-trifluormethansulfonat, Calciumchlorid, Scandium-(III)-acetat hydrat, Magnesiumacetylacetonat, Calcium bis-(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedionat), Calciumperchlorat, Calciumstearat, Lanthan-(III)-acetat hydrat, Magnesium n-propoxid, Magnesiumchlorid, Magnesium 2,4-pentan-dionat, Magnesiumtrifluormethylsulfonat, Magnesiumperchlorat, Ytterbium-(III)-trifluormethylsulfonat, Magnesiumstearat, wobei diese nur beispielhaft zu verstehen sind.

[0030] Die als Katalysator bekannten Aminbasen zur Beschleunigung der Reaktion von Carbonsäuren mit Isocyanaten zeigen den Nachteil, dass bei längeren Reaktionszeiten und höheren Temperaturen eine leichte Vergilbung des Produktes eintreten kann. Vorgenannte Reaktionsbeschleuniger sind z.B. Triethylamin, DBU (Diazabicycloundecen) sowie DBN (Diazabicyclononen).

[0031] Bevorzugte Katalysatoren für die Umsetzung von cyclischen Isocyanaten mit aliphatischen Carbonsäuren sind Aluminiumtriethylat, DBTL (Dibutylzinndilaureat), Bismut-(III)-acetat, Natriumtriflat, Kaliumtriflat, Triethylamin, Lithiumtriflat, Zink 2-ethyl hexanoat, Calciumperchlorat, Calciumstearat, Magnesiumstearat und Magnesiumperchlorat. Besonders bevorzugt als Katalysatoren sind Salze von Elementen der 2. Hauptgruppe des Periodensystems.

[0032] Bevorzugt für die Reaktion von cyclischen aliphatischen Carbonsäuren mit aliphatischen Isocyanaten sind z.B. Butyl-pyridinium-tetrafluoroborat, Bismut-(III)-acetat, Triethylamin, DBTL (Dibutylzinndilaureat), DBU (Diazabicycloundecen), Zink 2-ethylhexanoat, Zinn-(II)-laurat, Aluminiumtriethylat, Natriumtriflat, Kaliumtriflat, Lithiumtriflat, Calciumchlorid, Ytterbiumtrifluormethylsulfonat, Calciumperchlorat, Calciumstearat, Magnesiumstearat und Magnesiumperchlorat. Besonders bevorzugt sind Salze der Elemente der 2. und 3. Hauptgruppe sowie der Lanthanoiden.

[0033] Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird nach Zugabe der Carbonsäure bzw. des Carbonsäuregemisches des Isocyanats oder umgekehrt und in Gegenwart des Katalysators gerührt, bis die Gasentwicklung aufgehört hat. Danach wird auf eine hö-

here Temperatur erhitzt. Die Wahl der Reaktionstemperatur ist allgemein unkritisch, wobei bei zu hohen Temperaturen eine Gelbfärbung des Polyisocyanats beobachtet wird. Geeignet sind Temperaturen von 20°C bis 220°C. In einer bevorzugten Ausführungsform wird eine Temperatur von 80°C bis 150°C eingestellt, in einer besonders bevorzugten Ausführungsform von 100°C bis 140°C. Im Gegensatz zu bekannten Reaktionen, die nicht in Gegenwart eines Katalysators durchgeführt werden, kommt es im katalysierten Fall auch bei höheren Temperaturen zu einer deutlich geringeren Verfärbung des Reaktionsansatzes.

[0034] Die Reaktionsdauer wird im allgemeinen durch den gewünschten Grad der Funktionalität der Reaktionsprodukte, d.h. überwiegend der Bildung von Polyisocyanaten auf der Basis von Acylharnstoffen, bestimmt. Typischerweise führen längere Reaktionszeiten zu einem höheren Maß an Funktionalität. Die Bestimmung des NCO-Werts der Reaktionsmischung bietet einen Hinweis auf die Funktionalität der Mischung, wobei jedoch andere Faktoren wie die Bildung von Carbonsäure Anhydriden einen nicht zutreffenden (d.h. zu hohen) NCO-Wert vortäuschen können. Nach Erreichen des gewünschten NCO-Wertes wird die Reaktion durch Abkühlen auf Raumtemperatur abgebrochen.

[0035] Nach Ende der Reaktion wird die Reaktionsmischung über einen Dünnschichtverdampfer von monomerem Isocyanat befreit. Dabei wird die Dünnschicht bevorzugt in einem Temperaturbereich von 100 bis 180°C bei geeignetem Vakuum durchgeführt, besonders bevorzugt in einem Temperaturbereich von 120 bis 160°C.

[0036] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Umsetzungsprodukte (Polyisocyanate).

[0037] Ein weiterer Gegenstand ist auch die Verwendung dieser Produkte zur Herstellung von Bindemitteln für Polyurethanlacke.

Beispiele

Beispiel 1

[0038] Es werden 1411,2 g Hexamethyldiisocyanat, 54 mg Magnesiumtrifluorsulfonat sowie jeweils 150 mg Ionol und Tinuvin 770 in einem 2 l Dreihalskolben vorgelegt. Zu dieser Mischung werden 51,15 g Adipinsäure und 21,96 g Azelainsäure, beide gelöst in 282 g Triethylphosphat über einen Zeitraum von 30 min hinzugegeben. Die Temperatur bei der Zugabe beträgt 60°C. Nach beendeter Zugabe wird auf 110°C erhitzt. Man erhitzt über einen Zeitraum von 15 Stunden. Danach lässt man abkühlen. Der NCO-Wert der Lösung beträgt 36,1% (theoret. NCO-Wert für die Umsetzung zum tetrafunktionalen Acylharnstoff: 36,3%). Die Reaktionslösung wird einer Dünnschichtdestillation (Temperatur 130°C, Druck $1,5 \times 10^{-2}$ bar) unterworfen. Man erhält 334 g eines Produktes mit einer Farbzahl von 60 [Apha]

und einer Viskosität von 3870 mPas (Ausbeute 23% bezogen auf Säure und Isocyanat). Der Anteil des monomeren Hexamethyldiisocyanats beträgt ca. 0,1%.

Beispiel 2

[0039] Es werden 604,8 g Hexamethyldiisocyanat, 11 mg Zinkacetat sowie jeweils 60 mg Ionol und Tinuvin 770 in einem 1 l Dreihalskolben vorgelegt. Zu dieser Mischung werden 21,92 g Adipinsäure und 9,41 g Azelainsäure hinzugegeben. Die Temperatur wird nach beendeter Zugabe auf 120°C eingestellt. Man erhitzt über einen Zeitraum von 12 Stunden. Danach lässt man abkühlen. Der NCO-Wert der Lösung beträgt 43,4% (theoret. NCO-Wert für die Umsetzung zum tetrafunktionalen Acylharnstoff: 43,5%). Die Reaktionslösung wird einer Dünnschichtdestillation unterworfen (Temperatur 130°C, Druck $1,5 \times 10^{-2}$ bar). Man erhält 143,4 g eines Produktes mit einer Farbzahl von 65 [Apha] und einer Viskosität von 2250 mPas (Ausbeute 23,2% bezogen auf Säure und Isocyanat). Der Anteil des monomeren Hexamethyldiisocyanats beträgt ca. 0,1%.

Beispiel 3

[0040] Es werden 75,68 g Cyclohexandicarbonsäure, 20,7 g Azelainsäure, 50 mg Zinkacetat sowie jeweils 260 mg Ionol und Tinuvin 770 in einem 2,5 l Dreihalskolben vorgelegt. Zu dieser Mischung werden 1663,2 g Hexamethyldiisocyanat hinzugegeben. Die Temperatur wird nach beendeter Zugabe auf 120°C eingestellt. Man erhitzt über einen Zeitraum von 12 Stunden. Danach lässt man abkühlen. Der NCO-Wert der Lösung beträgt 42,2% (theoret. NCO-Wert für die Umsetzung zum tetrafunktionalen Acylharnstoff: 42,01%). Die Reaktionslösung wird einer Dünnschichtdestillation unterworfen (Temperatur 130°C, Druck $1,5 \times 10^{-2}$ bar). Man erhält 400 g eines Produktes mit einer Farbzahl von 65 [Apha] und einer Viskosität von 7150 mPas (Ausbeute 22,7% bezogen auf Säure und Isocyanat). Das Produkt hat einen NCO-Gehalt von 24,7%. Der Anteil des monomeren Hexamethyldiisocyanats beträgt ca. 0,1%.

Patentansprüche

- Verfahren zur Herstellung von Polyisocyanaten, dadurch gekennzeichnet, dass aliphatische Isocyanate der Formel (I)



in welcher

R für einen n-wertigen geradkettigen oder ver-

zweigten oder cycloaliphatischen Rest mit 4 bis 30 C-Atomen, einen aromatischen Rest mit 6 bis 24 Ca-Atomen und

- n für die Zahl 1, 2, 3 oder 4 steht, 5
- mit aliphatischen und/oder aromatischen Carbonsäuren in Gegenwart eines Metallsalzkatalysators im Temperaturbereich von 20 bis 220°C umgesetzt werden. 10
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** als Katalysator Salze der Elemente der 1., 2. und 3. Hauptgruppe sowie der 2. und 3. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente sowie Lanthanoiden verwendet werden. 15
3. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** als aliphatische Isocyanate HDI, IPDI, TIN und/oder H₁₂MDI eingesetzt werden. 20
4. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** als aromatische Isocyanate TDI, MDI oder 1,5-Diisocyanatonaphthalin eingesetzt werden. 25
5. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** als aliphatische Carbonsäuren Essigsäure, Hexansäure, Adipinsäure, Azelainsäure, Cyclohexandicarbonsäure und/oder Dodecandisäure verwendet werden. 30
6. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** als aromatische Carbonsäure Phthalsäure verwendet wird. 35
7. Verwendung der gemäß Anspruch 1 bis 6 hergestellten Polyisocyanate als Polyisocyanatkomponente in Polyurethanslack- und Beschichtungssystemen. 40
8. Polyisocyanate hergestellt nach dem Verfahren der Ansprüche 1-7.
9. Verwendung der Polyisocyanate hergestellt gemäß 45
Ansprüchen 1-7 zur Herstellung von Bindemitteln für Polyurethanlacke.

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 02 00 3222

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
D, A	US 3 517 039 A (MENNICKEN GERHARD ET AL) 23. Juni 1970 (1970-06-23) * Spalte 1, Zeile 56 - Spalte 2, Zeile 51 * * Beispiele 1,2 *	1,3,5, 7-9	C08G18/22 C08G18/34 C08G18/78 C07C275/60
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 018, no. 511 (C-1253), 27. September 1994 (1994-09-27) & JP 06 172518 A (MITSUI TOATSU CHEM INC), 21. Juni 1994 (1994-06-21) * Zusammenfassung *	1-4	
A	US 3 383 400 A (GERHARD MENNICKEN ET AL) 14. Mai 1968 (1968-05-14) * das ganze Dokument *	1,3,4, 7-9	
A	US 3 970 600 A (FALKENSTEIN GEORG ET AL) 20. Juli 1976 (1976-07-20) * Spalte 2, Zeile 9 - Spalte 4, Zeile 24 * * Beispiel 1 *	1,4,5,8	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
			C08G C07C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 16. Mai 2002	Prüfer Neugebauer, U
<p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur</p> <p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument I : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 02 00 3222

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patendokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

16-05-2002

Im Recherchenbericht angeführtes Patendokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 3517039	A	23-06-1970	DE	1230778 B	22-12-1966
			BE	681441 A	31-10-1966
			FR	1480911 A	12-05-1967
			GB	1152915 A	21-05-1969
			NL	6607058 A	25-11-1966

JP 06172518	A	21-06-1994	KEINE		

US 3383400	A	14-05-1968	DE	1229067 B	24-11-1966
			BE	658028 A	30-04-1965
			FR	1420210 A	24-02-1966
			GB	1069195 A	17-05-1967

US 3970600	A	20-07-1976	DE	2403858 A1	21-08-1975
			BE	824479 A1	17-07-1975
			CH	597271 A5	31-03-1978
			ES	434162 A1	16-12-1976
			FR	2259119 A1	22-08-1975
			GB	1487006 A	28-09-1977
			IT	1026477 B	20-09-1978
			JP	50131977 A	18-10-1975
			NL	7500929 A	30-07-1975

EPO FORM P/461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82